

10/509575

Rec'd PCT PTO 29 SEPT. 2004

PCT/JP03/03884

#2

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

27.03.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

## 出願年月日

Date of Application:

2002年 3月 29日

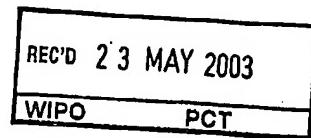
## 出願番号

Application Number:

特願2002-097768

[ST.10/C]:

[JP2002-097768]



## 出願人

Applicant(s):

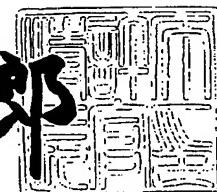
科学技術振興事業団  
日本電気株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月 9日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3033463

【書類名】 特許願  
【整理番号】 NP02129-UA  
【提出日】 平成14年 3月29日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C01B 31/02  
【発明の名称】 単層カーボンナノチューブの製造方法  
【請求項の数】 11  
【発明者】  
【住所又は居所】 愛知県名古屋市天白区平針 1  
- 1 1 1 - 4 0 2  
【氏名】 飯島 澄男  
【発明者】  
【住所又は居所】 茨城県つくば市東光台 2 - 8 - 3  
【氏名】 湯田坂 雅子  
【発明者】  
【住所又は居所】 千葉県我孫子市天王台 5 - 1 6 - 1 - 2 1 0  
【氏名】 本郷 廣生  
【特許出願人】  
【識別番号】 396020800  
【氏名又は名称】 科学技術振興事業団  
【特許出願人】  
【識別番号】 000004237  
【氏名又は名称】 日本電気株式会社  
【代理人】  
【識別番号】 100093230  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 西澤 利夫  
【電話番号】 03-5454-7191

特2002-097768

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009911

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0013341

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 単層カーボンナノチューブの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 グラファイトの生成において触媒作用を有する金属系触媒と、その金属系触媒の結晶粒度および結晶方位とに対応関係を有する単結晶基板との組み合わせを用い、この単結晶基板に金属系触媒を分散させ、500℃以上の温度範囲で炭素原料を供給することで、単層カーボンナノチューブを気相熱分解成長させることを特徴とする単層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項2】 金属系触媒薄膜で被覆した単結晶基板を用いることを特徴とする請求項1記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項3】 金属系触媒薄膜の膜厚を0.1~10nm以下とすることを特徴とする請求項1または2記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項4】 金属系触媒が、鉄族、白金族、希土類金属、遷移金属およびこれらの金属化合物のいずれか1種もしくは2種以上の混合物であることを特徴とする請求項1ないし3いずれかに記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項5】 単結晶基板が、500℃以上で安定な物質であることを特徴とする請求項1ないし4いずれかに記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項6】 単結晶基板が、サファイア ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、シリコン (Si)、 $\text{SiO}_2$ 、SiC、MgOのいずれかであることを特徴とする請求項5記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項7】 単結晶基板に代えて、ハイドロキシアパタイトを用いることを特徴とする請求項1ないし4いずれかに記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項8】 金属系触媒と単結晶基板およびその結晶面の組み合わせによって、直径が制御された単層カーボンナノチューブを気相熱分解成長させることを特徴とする請求項1ないし7いずれかに記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項9】 金属系触媒と単結晶基板およびその結晶面の組み合わせが、FeとサファイアのA面、R面、あるいはC面のいずれかであることを特徴とする

請求項8記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項10】 炭素原料が、500℃以上の温度で気体である炭素含有物質であることを特徴とする請求項1ないし9いずれかに記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項11】 炭素原料が、メタン、エチレン、フェナトレン、ベンゼンのいずれかであることを特徴とする請求項10記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この出願の発明は、単層カーボンナノチューブの製造方法に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、触媒担体としての多孔質材料や触媒微粒子を必要とせずに、直径を制御して単層カーボンナノチューブを製造することができる単層カーボンナノチューブの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術とその課題】

各種の産業において利用価値の高い高品質な単層カーボンナノチューブ(SWNTs)を製造する方法として、従来より、化学気相反応(CVD)法が注目されている。なぜならば、このCVD法は、SWNTsの大量生産が可能とされ、また触媒の種類やその粒径等を巧みに扱うことによりSWNTsの気相熱分解成長をコントロールできる可能性を有する方法であるからである。

【0003】

この化学気相反応によるSWNTsの製造については、様々な研究者たちにより研究が行われており、いくつかの報告がなされている。例えば、J. Kingらは、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mo}(\text{acac})_2$ 、およびアルミナ・ナノ粒子の混合物で被った基板を、メタンガス気流下、1000℃で加熱することにより、SWNTsが得られることを報告している。また、J. H. Hafnerらは、アルミナ・ナノ粒子上に担持させたナノメーターサイズの金属粒子上にCOガスを流して熱処理することによりSWNTsが成長することを報告している。

これらの実験においては、Feおよび／またはMoの塩が金属系触媒として、アルミナ・ナノ粒子がその担体として使用されている。

【0004】

さらに他の化学気相反応によるSWNTsの製造については、ゼオライト、シリカ、陽極酸化シリコンのような多孔質材料を担体として利用することで、SWNTsを製造できることが報告されている。

【0005】

しかしながら、注目すべきことに、以上の実験において、担体としてこのようなナノ粒子あるいは多孔質材料を用いないで化学気相成長を行なった場合には、金属系触媒の量および大きさに関わらず、SWNTsが生成されずに多層カーボンナノチューブのみが得られることになるのである。

【0006】

すなわち、従来の化学気相反応によるSWNTsの製造においては、金属系触媒とともに金属系触媒の担体としてナノ粒子あるいは多孔質材料を用いることが必須の要件とされていたのである。そして、SWNTsの大量生産を考慮すると、担体として、ナノ粒子あるいは多孔質材料に匹敵する微細構造を有し、かつ表面積の広い基板が必要とされることになる。

【0007】

そこで、この出願の発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、担体としてナノ粒子や多孔質材料を必要とせず、さらには直径を制御して单層カーボンナノチューブを製造することができる单層カーボンナノチューブの製造方法を提供することを課題としている。

【0008】

【課題を解決するための手段】

そこで、この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、以下の通りの発明を提供する。

【0009】

すなわち、まず第1には、この出願の発明は、グラファイトの生成において触媒作用を有する金属系触媒と、その金属系触媒の結晶粒度および結晶方位とに対

応関係を有する単結晶基板との組み合わせを用い、この単結晶基板に金属系触媒を分散させ、500°C以上の温度範囲で炭素原料を供給することで、単層カーボンナノチューブを気相熱分解成長させることを特徴とする単層カーボンナノチューブの製造方法を提供する。

【0010】

またこの出願の発明は、上記の発明において、第2には、金属系触媒薄膜で被覆した単結晶基板を用いることを特徴とする単層カーボンナノチューブの製造方法を、第3には、金属系触媒薄膜の膜厚を0.1~10nm以下とすることを特徴とする単層カーボンナノチューブの製造方法を、第4には、金属系触媒が、鉄族、白金族、希土類金属、遷移金属およびこれらの金属化合物のいずれか1種もしくは2種以上の混合物であることを特徴とする単層カーボンナノチューブの製造方法を、第5には、単結晶基板が、500°C以上で安定な物質であることを特徴とする単層カーボンナノチューブの製造方法を、第6には、単結晶基板が、サファイア( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、シリコン(Si)、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{MgO}$ のいずれかであることを特徴とする単層カーボンナノチューブの製造方法を、第7には、単結晶基板に代えて、ハイドロキシアパタイトを用いることを特徴とする単層カーボンナノチューブの製造方法を、第8には、金属系触媒と単結晶基板およびその結晶面の組み合わせによって、直径が制御された単層カーボンナノチューブを気相熱分解成長させることを特徴とする単層カーボンナノチューブの製造方法を、第9には、金属系触媒と単結晶基板およびその結晶面の組み合わせが、FeとサファイアのA面、R面、あるいはC面のいずれかであることを特徴とする単層カーボンナノチューブの製造方法を、第10には、炭素原料が、500°C以上の温度で気体である炭素含有物質であることを特徴とする単層カーボンナノチューブの製造方法を、第11には、炭素原料が、メタン、エチレン、フェナトレン、ベンゼンのいずれかであることを特徴とする単層カーボンナノチューブの製造方法を提供する。

【0011】

【発明の実施の形態】

この出願の発明は、上記の通りの特徴を持つものであるが、以下にその実施の

形態について説明する。

【0012】

まず、この出願の発明が提供する単層カーボンナノチューブの製造方法は、グラファイトの生成において触媒作用を有する金属系触媒と、その金属系触媒の結晶粒度および結晶方位とに対応関係を有する単結晶基板との組み合わせを用い、この単結晶基板に金属系触媒を分散させ、500°C以上の温度範囲で炭素原料を供給することで、単層カーボンナノチューブを気相熱分解成長させることを特徴としている。

【0013】

この出願の発明において、金属系触媒としては、グラファイトの生成、すなわち単層カーボンナノチューブの気相熱分解成長において触媒作用を示す各種の金属を用いることができる。具体的には、たとえば、Ni, Fe, Coなどの鉄族、Pd, Pt, Rhなどの白金族、La, Yなどの希土類金属、あるいはMo, Mnなどの遷移金属や、これらの金属化合物のいずれか1種、もしくはこれらの2種以上の混合物等を用いることができる。

【0014】

また単結晶基板としては、500°C以上の処理温度で安定な各種の材料からなるものを用いることができ、たとえば、サファイア ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、シリコン (Si)、 $\text{SiO}_2$ 、SiC、MgO等を例示することができる。これらは、従来のように多孔質構造あるいはナノ粒子である必要はなく、たとえば平面状のものであってよい。また、この出願の発明においては、これらの単結晶基板に代えて、たとえばハイドロキシアパタイトのような、柱状結晶等を用いることができる。

【0015】

そしてこの出願の発明において特徴的なことは、この金属系触媒と単結晶基板との組み合わせである。この出願の発明において、金属系触媒と単結晶基板とはある対応関係を有するものであって、500°C以上の処理温度における金属系触媒の析出、再結晶等の固相反応により生成する再結晶粒の結晶粒度、および隣接する未再結晶粒との間の結晶方位の対応関係に作用を示す単結晶基板との組み合わせとすることができる。より具体的には、たとえば、単結晶基板が500°C以

上の処理温度において、金属系触媒の結晶粒度を0.1~10nm程度の範囲で制御することや、あるいはさらに金属系触媒の結晶面を基板に対して配向させるような作用を示す関係であることが望ましい。この出願の発明において、このような金属系触媒と単結晶基板の組み合わせとしては、Feとサファイアの組み合わせを好適なものとして例示することができる。

【0016】

単結晶基板への金属系触媒の分散については特に制限はなく、たとえば、金属系触媒の微粒子を均一に分散させることや、金属系触媒薄膜で単結晶基板を被覆することで実現することができる。特に後者の方法は、実際の製造工程において簡便であるために好ましい。これらの分散の方法についても各種の方法を利用することができます、具体的は、たとえば真空蒸着法、スパッター法等のドライプロセスや、溶液滴下法、スプレーコート法、スピンドルコート法等のウェットプロセス等を利用することができます。

【0017】

単結晶基板に分散させる金属系触媒の量については特に制限はなく、任意のものとすることができる。たとえば単結晶基板上に1原子層程度の厚さで、部分的にあるいは全面に分散されれば良い。単層カーボンナノチューブを比較的高収率で得たい場合には、金属系触媒と単結晶基板との組み合わせにもよるため、概には言えないが、たとえば金属系触媒を薄膜として分散させ、その膜厚を0.1~10nm以下程度の範囲で調整することを目安とすることができます。この膜厚が厚すぎると、金属系触媒薄膜の表面部において単結晶基板と相互作用していない部分が局所的に生じ、金属系触媒粒子が制御されていない可能性があるために好ましくない。

【0018】

このように金属系触媒を分散させた単結晶基板を500°C以上の温度とし、次いで炭素原料を供給する。

【0019】

単結晶基板の500°C以上の温度への加熱は、不活性雰囲気で行なうことができる。また炭素原料としては、500°C以上の温度で気体である各種の炭素含有

物質を用いることができる。より具体的には、たとえば、メタン ( $\text{CH}_4$ )、エチレン ( $\text{C}_2\text{H}_4$ )、一酸化炭素 ( $\text{CO}$ ) 等の常温で気体のものや、フェナトレンやベンゼン等のように常温では固体あるいは液体であって、加熱により  $500^{\circ}\text{C}$  以上の温度で気体であるもの等を例示することができる。これによって、単結晶基板表面に单層カーボンナノチューブを気相熱分解成長させることができる。

【0020】

このように、金属系触媒と単結晶基板との組合せを適切なものとすることで、従来のように単結晶基板を多孔質構造や粒子形状とすること無く、单層カーボンナノチューブを製造することができる。

【0021】

さらにこの出願の発明においては、金属系触媒と単結晶基板との相互作用に着目してより詳細な研究を行なった結果、金属系触媒と単結晶基板との相互作用は、上記のような金属系触媒と単結晶基板の組み合わせだけではなく、単結晶基板の結晶面についても考慮することができ、さらにはその組み合わせによって生成する单層カーボンナノチューブの直径を特定のものに制御できることを見出すに至った。单層カーボンナノチューブの気相熱分解成長において直径を制御できることは今まで全く知られておらず、この出願の発明者らによって始めて実現されるものである。すなわち、この出願の発明が提供する单層カーボンナノチューブの製造方法は、金属系触媒と単結晶基板およびその結晶面の組み合わせによって、直径が制御された单層カーボンナノチューブを気相熱分解成長させることを特徴としている。

【0022】

より具体的には、たとえば上記の好ましい金属系触媒と単結晶基板の組み合わせである Fe とサファイアについては、さらに Fe とサファイアの A 面、R 面、あるいは C 面のいずれかとの組み合わせとして考慮することができ、これらの組み合わせごとに異なる直径に制御された单層カーボンナノチューブを気相熱分解成長させることができる。たとえば、Fe とサファイアの A 面、R 面、あるいは C 面の組み合わせにより、成長する单層カーボンナノチューブの直径は、A 面については  $1.43\text{ nm}$ 、 $1.30\text{ nm}$ 、 $1.20\text{ nm}$ 、R 面については  $1.45$

nm、1.24 nm、1.18 nm、C面については1.49 nm、1.31 nm、1.18 nmの特定の値に制御されることになる。

【0023】

また、この出願の発明においては、単結晶基板の結晶面ごとに、金属系触媒薄膜の膜厚を制御することで、単層カーボンナノチューブの収率を高めることができ。より具体的には、たとえば、FeとサファイアのA面、R面、あるいはC面の組み合わせについて、単層カーボンナノチューブの収率は、A面およびR面についてはFe薄膜の膜厚を前記の範囲内で薄くするほど高めることができ、C面についてはFe薄膜の膜厚を厚くするほど高めることができる。

【0024】

一方で、単層カーボンナノチューブには様々な対称性（カイラリティ）を有するものの存在が知られている。この単層カーボンナノチューブのカイラリティーは、カイラリティーインデックス（m, n）で表すことができ、単層カーボンナノチューブの直径とも強い相関性を有している。このことから、この出願の発明の方法により、単層カーボンナノチューブの直径のみならず、カイラリティーもを制御できる可能性が示唆される。

【0025】

以上のこの出願の発明によって、金属系触媒と単結晶基板材料の間の相互作用が単層カーボンナノチューブを気相熱分解成長に重要な役割を果たすことが示され、このような金属系触媒を分散させた単結晶基板を用いることで、単層カーボンナノチューブを気相熱分解成長させることができる。また、金属系触媒と単結晶基板および結晶面の組み合わせを適切に選択することで、直径が制御された単層カーボンナノチューブを製造することができる。さらに単結晶基板の結晶面および触媒薄膜の膜厚を調整することにより単層カーボンナノチューブの収率を高めることが可能とされる。

【0026】

以下、添付した図面に沿って実施例を示し、この発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。

【0027】

【実施例】

内径2インチのチューブ炉と、炭素原料としてのメタンガスを用いてSWNTsの製造を試みた。基板としては、サファイアのA面、R面、C面をそれぞれ用いた。基板上には、触媒としてのFe薄膜を厚さ2~5nmとなるように、 $\sim 4 \times 10^{-6}$  Torrの真空中で電子線蒸着した。

【0028】

これらの基板をチューブ炉に導入し、まずはアルゴン雰囲気にて加熱し、600°C~800°Cの所定の温度に達した後、0.6l/minの流量で炭素原料としてのメタン(99.999%)を導入した。このメタンの導入は5分間とし、次いで再びアルゴンを導入し、チューブ炉が室温となるまで冷却した。

【0029】

熱処理後の基板を、走査型電子顕微鏡(SEM)観察、ラマン分光分析、および透過型電子顕微鏡(TEM)観察により詳細に調べた。なお、SEM観察のための試料は、より明瞭な観察を行なうために、厚さ約2nmのPd-Pt薄膜で被覆した。ラマン・スペクトルは、集光スポット・サイズが $\sim 1\mu\text{m}$ のArレーザーからの488nm光(30mW)を用いることにより測定することで得た。TEM観察のための試料は、サファイア基板から堆積物を集めてエタノール中に分散させ、TEMグリッド上に滴下して乾燥させることで調整した。

<SEM観察>

図1(a)(b)(c)に、厚さ2nmのFe薄膜で被覆したサファイアのA面、R面、C面上に、800°Cで成長させた堆積物のSEM像をそれぞれ示した。A面上に堆積した管状堆積物の量が、R面のものよりも多いことが明確に観察された。また、C面上の管状堆積物の量は、3つの中で最も少量であることがわかった。

【0030】

また図2(a)(b)(c)に、厚さ5nmのFe薄膜で被覆したサファイアのA面、R面、C面上に、800°Cで成長させた堆積物のSEM像をそれぞれ示した。3つの面全てに前記と同様の管状堆積物が形成されていることが確認された。これらの細管は、太くて短いもの(直径20~50nm、長さ約1mm)か

、あるいは細くて長いもの（直径3 nm未満、長さ2 mm以上）のどちらかであることがわかった。

## 【0031】

さらに、厚さ2 nmのFe薄膜で被覆したサファイアに600℃の熱処理を施した場合は、A面およびR面には管状の堆積物はほとんど成長していなかったが、C面上には少数だがより太目の細管（直径約30～50 nm）が成長しているのが確認された。これらの細管の構造について、TEM観察およびラマンスペクトルによって検討した。

## &lt;TEM観察&gt;

厚さ2 nmのFe薄膜で被覆したサファイアA面（以下、A(2 nm)と示す）上で成長した堆積物のTEM像を図3aに示した。このA(2 nm)には、SWNTsと極少量の不定形炭素（以下、a-Cと示す）が含まれていることがわかった。図3bに示した厚さ2 nmのFe薄膜で被覆したサファイアR面（以下、R(2 nm)と示す）上で成長した堆積物のTEM像からは、R(2 nm)がSWNTsとa-Cから構成されていることがわかった。図3cに示した厚さ5 nmのFe薄膜で被覆したサファイアC面（以下、C(5 nm)と示す）上で成長した堆積物のTEM像から、C(5 nm)にはa-Cの量が最も多く、またSWNTsはほとんど見られないことが確認された。また図3cには示されていないものの、C(5 nm)には二層カーボンナノチューブがいくらか成長していることが確認された。

## 【0032】

TEM観察からは、A面、R面、C面上で束状となっているSWNTsの直径が、およそ1.0～1.7 nmであることがわかった。

## &lt;ラマンスペクトル&gt;

厚さ2 nm、3 nm、5 nmのFe薄膜で被覆したサファイアA面、R面、C面上に形成された堆積物のラマン散乱スペクトルを図4(a) (b)に示した。全ての試料について約 $1592\text{ cm}^{-1}$ と $1570\text{ cm}^{-1}$ にピークが見られ、 $100\sim230\text{ cm}^{-1}$ の範囲に1～4つの細いピークが見られた。これらのピークはSWNTsに特徴的なピークであって、堆積物中にSWNTsが存在しているこ

とを示すものである。この約 $1592\text{ cm}^{-1}$ 、 $1570\text{ cm}^{-1}$ のピークは接線モードに相当し、 $100\sim230\text{ cm}^{-1}$ の間のピークはSWNTsのラマンブリージングモード(RBM)に相当するものである。

【0033】

そして例えば、R(2nm)面上に形成されたSWNTsは、直径 $1.4\text{ nm}$ のSWNTsであることを示す $167\text{ cm}^{-1}$ に強いRBMピークを有し、また直径 $1.2\text{ nm}$ のSWNTsであることを示す $203\text{ cm}^{-1}$ に弱いピークを有しているが、これよりも厚いFe薄膜で覆われている試料についてはこれらのピークがそれほど顕著ではないことがわかる。このように、接線のモードおよびRBMのピーク強度から、Fe薄膜の厚さが $2\text{ nm}$ から $5\text{ nm}$ に増加するにつれて、A面およびR面の場合には生成するSWNTsの量が減少することがわかった。一方のC面の場合には、Fe薄膜の厚さが $2\text{ nm}$ から $5\text{ nm}$ に増加するにつれて、SWNT量が増加することがわかった。

【0034】

また、これらのSWNTsのピーク位置およびRBM強度は、個々の堆積物の所々で異なっていた。しかし、それぞれの堆積物についてさらに10箇以上の異なる場所をより注意深く調べた結果、以下の傾向が見られることが明らかとなつた。すなわち、RBMピークの幅はおよそ $7\sim12\text{ cm}^{-1}$ と狭く、ピーク数は1~4で、ピーク位置はサファイアの面に依存することがわかった。

【0035】

より具体的には、たとえば、A(2nm)面、R(2nm)面、C(2nm)面についてそれぞれ10箇所から得たラマンスペクトルを平均し、そのRBMピークと、算出したSWNTsの直径を表1に示した。

【0036】

【表1】

試 料	RBM ピーク ( $\text{cm}^{-1}$ )		
	SWNT 直径 (nm)		
A (2nm)	170	188	203
	1.43	1.30	1.20
B (2nm)	168	194	207
	1.45	1.24	1.18
C (2nm)	164	186	206
	1.49	1.31	1.18

## 【0037】

このように、サファイア基板の結晶面を選択することにより、SWNTsの直径を特定の値に制御して製造できることがされた。

## (比較例1)

上記実施例におけるサファイアの代わりにシリコン単結晶面（あるいはシリコン上に熱成長したSiO<sub>2</sub>面）を使用した場合には、Fe薄膜の厚さにかかわらず、800°CのCVDによってSWNTsを生成させることはできなかった。

## (比較例2)

サファイア基板を、上記実施例におけるFe薄膜の代わりにNi薄膜で覆い、後は同様にしたところ、SWNTsを生成させることはできなかった。

## (比較例3)

Fe (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>Oとアルミナ・ナノ粒子の混合物 (Mo (acac)<sub>2</sub>は無し) を配設したシリコン・ウエハーを基板として用意し、上記実施例と同様の熱処理を行なったところ、SWNTsが生成した。このSWNTsについて得られたラマンスペクトルを図4に併せて示した。このラマンスペクトルはRBMピークが120~200  $\text{cm}^{-1}$ の範囲でブロードであって、SWNTsの直径が2.0~1.2 nmの広い範囲にわたって分布している。

## 【0038】

このことから、金属系触媒担体であるアルミナ・ナノ粒子はサファイアと同じ

$\text{Al}_2\text{O}_3$ であるものの、アルミナ・ナノ粒子はその形状から様々な結晶面や無定形特性が備わっているため、SWNTsを成長させることができるものとの直徑を制御することはできず、広く分布させてしまうことがわかった。

【0039】

以上のことから、従来のSWNTsの気相熱分解成長による製造では、触媒担体として多孔性材料やナノ粒子が必須のものとして使用されている。しかしながら、この出願の発明によると、基板となる結晶、その結晶面、金属系触媒、その膜厚および成長温度等を適切に選択することで、平滑な結晶基板上であってもSWNTsの製造が可能なことが示された。またこれらの要件が、触媒金属の拡散係数やそれに付随する触媒金属の結晶粒度および結晶方位に影響を与え、その結果としてSWNTsが特定の直徑に成長されるものと結論付けることができる。

【0040】

もちろん、この発明は以上の例に限定されるものではなく、細部については様々な態様が可能であることは言うまでもない。

【0041】

【発明の効果】

以上詳しく述べた通り、この発明によって、単層カーボンナノチューブの製造方法に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、多孔質材料や触媒微粒子を必要とせずに、直徑を制御して単層カーボンナノチューブを製造することができる単層カーボンナノチューブの製造方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】

厚さ2nmのFe薄膜で被覆したサファイアの(a)A面、(b)R面、(c)C面上に、800°Cで成長させた堆積物のSEM像を例示した図である。

【図2】

厚さ5nmのFe薄膜で被覆したサファイアの(a)A面、(b)R面、(c)C面上に、800°Cで成長させた堆積物のSEM像を例示した図である。

【図3】

(a) A (2nm)、(b) R (2nm)、(c) C (5nm)で成長した堆

積物のTEM像を例示した図である。

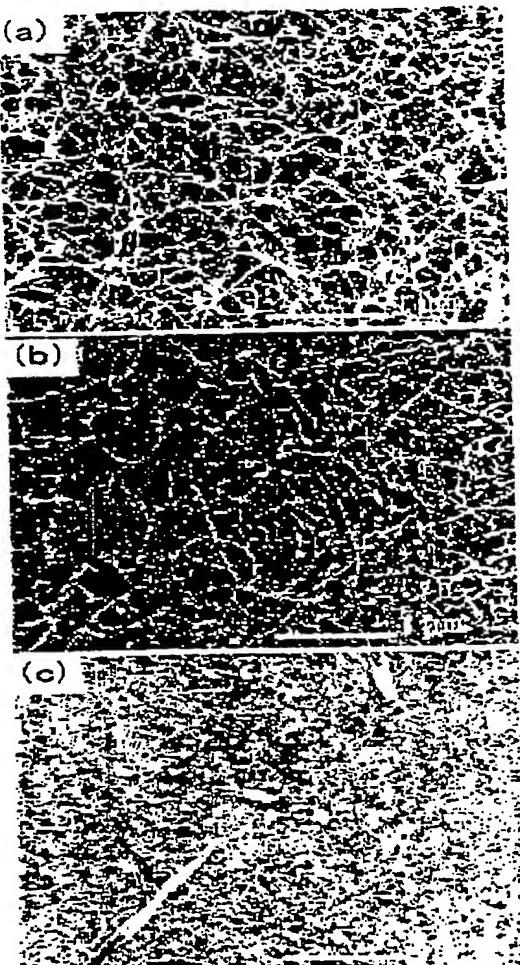
【図4】

実施例で製造した単層カーボンナノチューブのラマン散乱スペクトルの、(a)  
 $\sim 500\text{ cm}^{-1}$ の範囲、(b)  $1200\sim1800\text{ cm}^{-1}$ の範囲について例示  
した図である。

特2002-097768

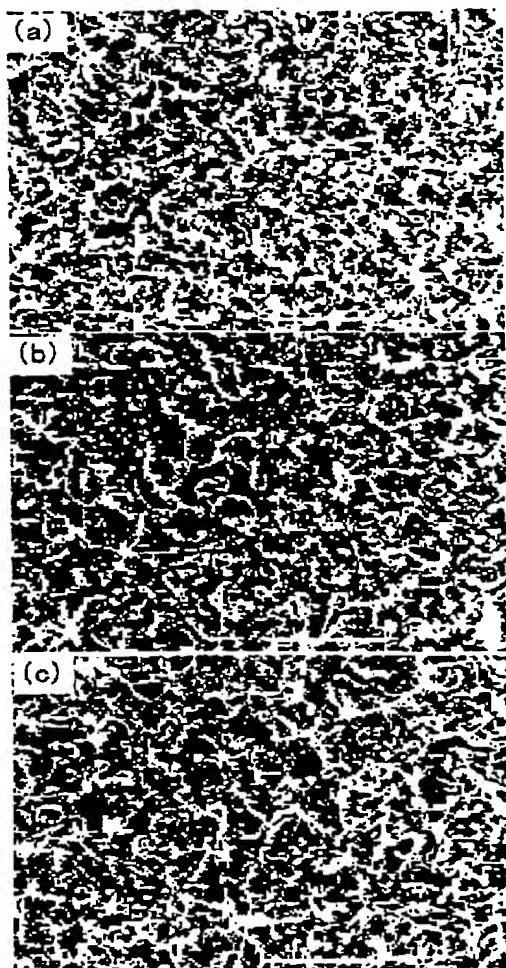
【書類名】 図面

【図1】



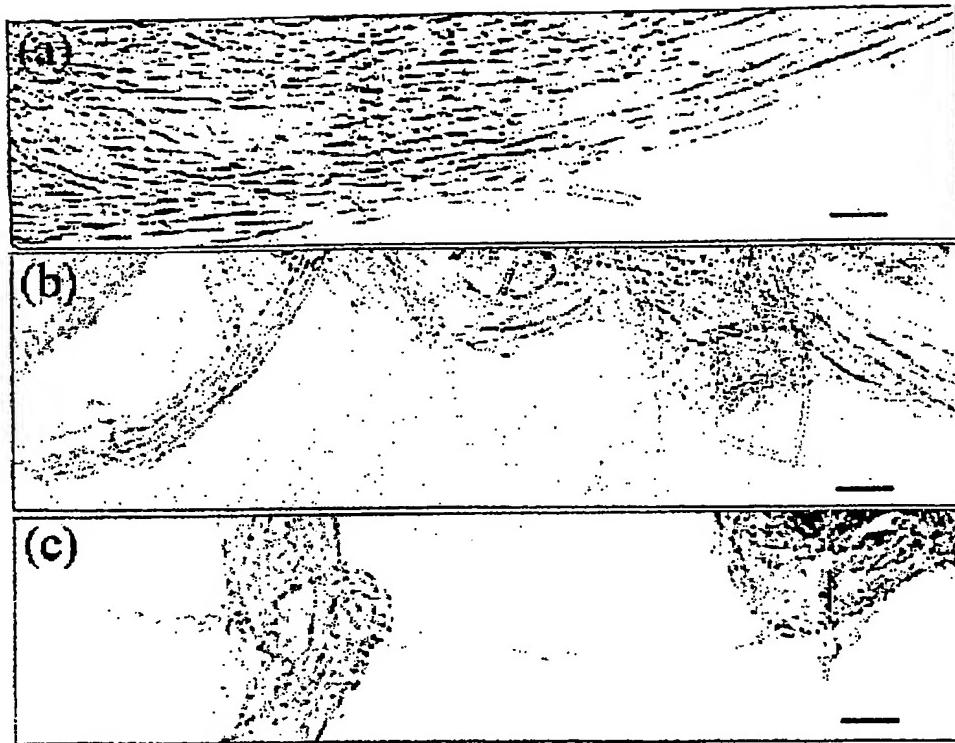
特2002-097768

【図2】

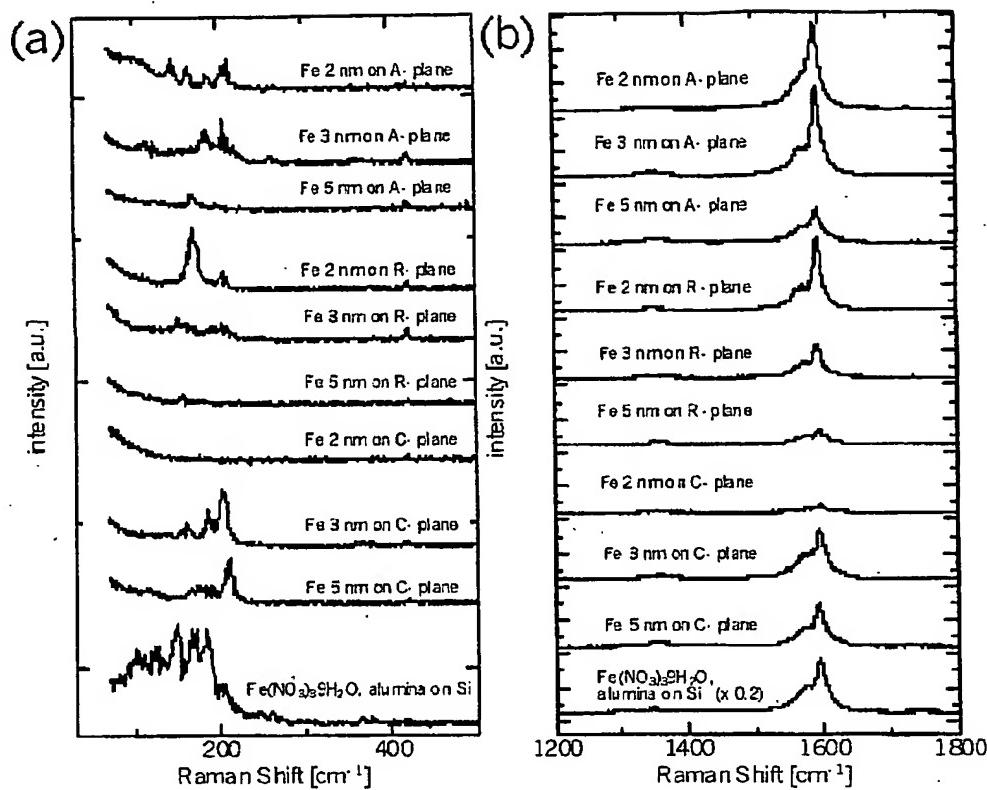


特2002-097768

【図3】



【図4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 単層カーボンナノチューブの製造方法に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、触媒担体としての多孔質材料や触媒微粒子を必要とせずに、直径を制御して単層カーボンナノチューブを製造することができる単層カーボンナノチューブの製造方法を提供する。

【解決手段】 グラファイトの生成において触媒作用を有する金属系触媒と、その金属系触媒の結晶粒度および結晶方位とに対応関係を有する単結晶基板との組み合わせを用い、この単結晶基板に金属系触媒を分散させ、500°C以上の温度範囲で炭素原料を供給することで、直径が制御された単層カーボンナノチューブを気相熱分解成長させて製造する。

【選択図】 図3

特2002-097768

出願人履歴情報

識別番号 [396020800]

1. 変更年月日 1998年 2月24日  
【変更理由】  
住 所 埼玉県川口市本町4丁目1番8号  
氏 名 科学技術振興事業団

特2002-097768

出願人履歴情報

識別番号 [000004237]

1. 変更年月日 1990年 8月29日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都港区芝五丁目7番1号  
氏 名 日本電気株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**